

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-294997
(43)Date of publication of application : 21.10.2004

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/097

(21)Application number : 2003-090401 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 28.03.2003 (72)Inventor : ITO MUNEHARU

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner having good anti-offset properties and good environmental stability.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner contains at least a binder resin, a colorant, a charge control resin and a release agent and has a volume average particle diameter of 4-7 μm and an average circularity of 0.95-0.995, wherein an amount of a tetrahydrofuran-insoluble component is 10-60 wt.%, a content A of a component having a volatilization temperature of $\leq 130^\circ\text{C}$ is ≤ 100 ppm, a content B of a component having a volatilization temperature of > 130 to 180°C is ≤ 100 ppm, A+B is ≤ 150 ppm and A/B is ≤ 1.0 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2004-294997
(P2004-294997A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
GO3G 9/08	GO3G 9/08	2H005
GO3G 9/097	GO3G 9/08 365	GO3G 9/08 344

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2003-90401 (P2003-90401) 平成15年3月28日 (2003.3.28)	(71) 出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 (74) 代理人 100104684 弁理士 関根 武 (74) 代理人 100107939 弁理士 大島 由美子 (74) 代理人 100100413 弁理士 渡部 温 (72) 発明者 伊藤 宗治 東京都千代田区丸ノ内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 F ターム (参考) 2H005 AA06 AA15 CA14 CA17 DA01 EA03 EA05 EA07 EA10
-----------------------	--	--

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 良好な耐オフセット性及び良好な環境安定性を有する静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御樹脂及び離型剤を含有し、体積平均粒径が4～7μmであり、平均円形度が0.95～0.995であり、テトラヒドロフラン不溶分量が10～60重量%であり、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aが100ppm以下であり、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bが100ppm以下であり、A+Bが150ppm以下であり、かつA/Bが1.0以下である静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御樹脂及び離型剤を含有し、体積平均粒径が4～7 μm であり、平均円形度が0.95～0.995であり、テトラヒドロフラン不溶分量が10～60重量%であり、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aが100ppm以下であり、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bが100ppm以下であり、A+Bが150ppm以下であり、かつA/Bが1.0以下である、静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

酸価が10mgKOH/g以下であり、塩基価が5mgHCl/g以下である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。 10

【請求項 3】

離型剤が多官能エステル化合物である、請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、更に詳細には、良好な耐オフセット性及び良好な環境安定性を有する静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、圧力等によって転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。 20

従来、これらの目的に使用するトナーは、一般的に熱可塑性樹脂中に染料又は顔料からなる着色剤を溶融混練し、均一に分散させた後、微粉碎装置により微粉碎し、微粉碎物を分級機により分級して製造してきた。この製造方法では、分級により所望のトナーの収率が低下するばかりでなく、得られたトナーの形状が不定形なことや、樹脂中に分散させた着色剤が粒子表面に露出してくることから、帯電量が不均一となって、カブリが発生することがある。

【0003】

これらの問題を解決するため、懸濁重合法をはじめとして、各種重合法によるトナーの製造方法が提案されている。例えば、懸濁重合法では、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、帶電制御剤、その他添加剤を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした後、該単量体組成物を分散安定化剤を含有する媒体、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ所望の粒径を有するトナー粒子を得ている。この製造方法では、得られるトナーの粒度分布が比較的狭いことから、分級工程を省略、又は分級したとしても、高収率でトナーを得ることができる。また、粒子内部に着色剤を内包できるために、均一な帯電量を有するトナーが得られる。

近年、プリンター装置、複写機において高機能化が進んでおり、高解像度化と同時に高速化の要請がある。このためトナーに対しては高解像度化に対応できるように粒径の小粒径化や粒径分布の狭小化、高速化に対応できるように低温で定着できることが要求されている。 40

【0004】

特開平11-344829号公報には、個数平均粒径が小さく、粒径分布が狭く、円形度の高いトナーが開示されている。しかしながら、このトナーは低温での定着が不十分であり、環境耐久性も悪いという問題があった。低温での定着性をよくするために、結着樹脂のガラス転移温度を低下させることやテトラヒドロフラン不溶分量を少なくすることが有効である。

【0005】

特開2002-328488号公報には、エステル系ワックスを含有する重合性単量体組 50

成物を、重合開始剤を複数回添加して重合した、テトラヒドロフラン不溶分量が5～50重量%である重合トナーが記載されている。しかしながら、このトナーは、テトラヒドロフラン不溶分量は少ないが、結着樹脂のガラス転移温度が高いために、低温での定着が不十分であるばかりでなく、環境耐久性に劣るという問題があった。

【0006】

また、特開2002-296834号公報には、粒子径分布が狭く、球形度が高いトナーが開示されている。しかしながら、このトナーは解像度や環境安定性が不十分であった。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-344829号公報

10

【特許文献2】

特開2002-328488号公報

【特許文献3】

特開2002-296834号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、良好な耐オフセット性及び良好な環境安定性を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

20

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、体積平均粒径（ D_v ）、平均円形度、テトラヒドロフラン不溶分量、特定の揮発温度を有する成分の含有量を特定の範囲としたトナーによって上記目的を達成し得るという知見を得た。

【0010】

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御樹脂及び離型剤を含有し、体積平均粒径が4～7 μmであり、平均円形度が0.95～0.995であり、テトラヒドロフラン不溶分量が10～60重量%であり、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aが100 ppm以下であり、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bが100 ppm以下であり、A+Bが150 ppm以下であり、かつA/Bが1.0以下である、静電荷像現像用トナーを提供するものである。

上記静電荷像現像用トナーは、良好な耐オフセット性及び良好な環境安定性を有するものである。

30

上記静電荷像現像用トナーは、酸価が10 mg KOH/g以下であることが好ましく、塩基価が5 mg HC1/g以下であることが好ましい。

離型剤は多官能エステル化合物であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御樹脂及び離型剤を含有する。

40

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

【0012】

着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40 nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散でき、カブリも少なくなるので好ましい。

【0013】

50

フルカラートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。
10

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。

着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1~10重量部である。

【0014】

帶電制御樹脂としては、重量平均分子量が2,000~50,000のものが好ましく、4,000~40,000のものが更に好ましく、6,000~35,000のものが最も好ましい。帶電制御樹脂の重量平均分子量が2,000未満であると、オフセットが発生する傾向があり、逆に50,000を超えると定着性が悪くなる傾向がある。
20

帶電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40~80℃であり、更に好ましくは45~75℃であり、最も好ましくは45~70℃である。ガラス転移温度が40℃未満であるとトナーの保存性が悪くなる傾向があり、80℃を超えると定着性が低下する傾向がある。

上述した帶電制御樹脂の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.01~30重量部であり、好ましくは0.3~25重量部である。

【0015】

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシャートロプロピュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。
30

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0016】

上記離型剤の中でも、多官能エステル化合物が好ましい。これらの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30~150℃、更に好ましくは40~100℃、最も好ましくは50~80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着-剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、酸価が1mg KOH/g以下であるものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。このような多官能エステル化合物としてはジペンタエリスリトール-ヘキサミリステートが特に好ましい。吸熱ピーク温度とは、ASTM D3418-82によって測定される値を意味する。
40

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、3~20重量部であり、好ましくは5~15重量部である。

【0017】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（または、
50

「カプセル型」ともいう。)の粒子とすることができます。コアシェル型粒子では、内部(コア層)の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂、着色剤、帶電制御樹脂及び離型剤で構成され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

【0018】

コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20~99.9/0.1で使用される。

シェル層の割合を上記範囲にすることにより、静電荷像現像用トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

10

【0019】

コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001~1.0μm、好ましくは0.003~0.5μm、より好ましくは0.005~0.2μmである。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型のトナー粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われているものであってもよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径および静電荷像現像用トナー製造に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

20

【0020】

本発明の静電潜像現像用トナーを構成する着色粒子は、体積平均粒径 D_v が4~7μmであり、好ましくは5~7μmである。 D_v が4μm未満であるとトナーの流動性が小さくなり、カブリが発生したり、転写残が発生したり、クリーニング性が低下する場合があり、7μmを超えると細線再現性が低下する場合がある。

【0021】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、その体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)は好ましくは1.0~1.3であり、更に好ましくは1.0~1.2である。 D_v/D_p が1.3を超えると、カブリが発生する場合がある。

30

トナー粒子の体積平均粒径及び個数平均粒径は、例えば、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)等を用いて測定することができる。

【0022】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、フロー式粒子像分析装置で測定される平均円形度が0.95~0.995であり、好ましくは0.96~0.995である。平均円形度が0.95未満であると、細線再現性がL/L環境下(温度:10℃、湿度:20%)、N/N環境下(温度:23℃、湿度:50%)、H/H環境下(温度:35℃、湿度80%)のいずれにおいても劣る。

この平均円形度は、転相乳化法、溶解懸濁法及び重合法(懸濁重合法や乳化重合法)等を用いて製造することにより、比較的容易に上記範囲とすることができます。

40

【0023】

本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、トナーの凹凸の度合いを示す指標である。この平均円形度は、トナーが完全な球形の場合に1を示し、トナー粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。平均円形度(C_a)は、次式により求められた値である。

【0024】

【数1】

50

$$\text{平均円形度} (C_a) = \left(\sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

【0025】

上記式において、nは円形度C_iを求めた粒子の個数である。

上記式においてC_iは0.6～400μmの円相当径の粒子群の各粒子について測定された円周長を元に次式により算出された各粒子の円形度である。 10

円形度(C_i) = 粒子の投影面積に等しい円の周囲長／粒子投影像の周囲長

上記式において、f_iは円形度C_iの粒子の頻度である。

上記円形度及び平均円形度は、システムズ社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」又は「FPIA-2000」等を用いて測定することができる。

【0026】

本発明の静電荷像現像用トナーは、テトラヒドロフラン不溶分量が10～60重量%であり、10～50重量%であることが好ましい。テトラヒドロフラン不溶分量が10重量%未満であるとホットオフセットが発生し、一方、60重量%を超えると定着性が低下する。

なお、テトラヒドロフラン不溶分量は後述の方法によって測定することができる。 20

【0027】

本発明の静電荷像現像用トナーは、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aは100ppm以下であり、80ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることが更に好ましい。また、本発明の静電荷像現像用トナーは、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bは100ppm以下であり、80ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることが更に好ましい。

揮発温度が130℃以下の成分の含有量が100ppmを超えると、ホットオフセットが発生しやすくなり、定着時に臭気が発生する。揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量が100ppmを超えると、印字濃度及び環境耐久性が低下する。

また、A+Bは150ppm以下であり、好ましくは100ppm以下である。また、A/Bは1.0以下であり、好ましくは0.8以下である。 30

A+Bが150ppmを超えると、環境耐久性が悪くなる。また、A/Bが上記範囲外であると、ホットオフセットが発生しやすくなり、印字濃度が低下する。

【0028】

本発明で規定する揮発温度が130℃以下の成分、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分とは、静電荷像現像用トナーを130℃で30分間加熱し、ついで180℃で30分間加熱した時に、それぞれ発生する水以外の揮発性成分を意味し、この条件を満たす物質は全て該当する。このような物質としては、例えば樹脂未反応残存物、モノマー成分、残留反応溶剤、着色剤中の不純物、帶電制御樹脂中の不純物、外添剤不純物、重合開始剤等の分解生成物等が挙げられる。 40

【0029】

従来、トナー中の揮発成分について残留モノマーが規定されているが、残留モノマー以外にも難揮発性成分や高温にて分解して揮発するもの等が含有される場合がある。難揮発性成分等が残留していると定着性のほか、印字特性に悪影響を与える。一般にはモノマー成分の揮発温度は130℃以下であるが、トナーの定着時のロール温度は、通常、180～200℃であり、モノマー成分の他に、これより高い温度で揮発する重合開始剤残渣や分子量調整剤残渣等が少ないことが必要となる。

【0030】

本発明における揮発性成分の定量は、例えば、静電荷像現像用トナーを130℃で30分間、ついで180℃の温度で30分間加熱した時に発生する揮発性成分の定量を、ページ 50

& ラップ（P & T）／ガスクロマトグラフィーにより定量する。一般には、ヘッドスペース／ガスクロマトグラフィーにより揮発性成分量を測定することができるが、P & T法の方が、定量の精度が高いという点で好ましい。しかし、この方法に限定されるものではなく、揮発性成分を定量することのできる方法であれば、他の方法であってもよい。また、揮発性成分の定性分析は、質量分析／ガスクロマトグラフィー（MS/GC）等により実施することができる。

【0031】

本発明の静電荷像現像用トナーは、酸価が、好ましくは10mg KOH/g以下であり、更に好ましくは5mg KOH/g以下である。酸価が10mg KOH/gを超えると、耐久印字後にカブリが発生する場合がある。
10

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、塩基価が、好ましくは5mg HCl/g以下であり、更に好ましくは3mg HCl/g以下である。塩基価が5mg HCl/gを超えると、カブリが発生する場合がある。

静電荷像現像用トナーの酸価及び塩基価は、後述の方法によって測定することができる。

【0032】

本発明の静電荷像現像用トナーは、そのままで電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、静電荷像現像用トナーの帶電性、流動性、保存安定性等を調整するために、トナー粒子表面に、該トナー粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

外添剤としては、通常、流動性や帶電性を向上させる目的で使用されている無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。外添剤として添加するこれらの粒子は、トナー粒子よりも平均粒径が小さい。例えば、無機粒子としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などが挙げられ、有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、シリカ粒子や酸化チタン粒子が好適であり、この表面を疎水化処理した粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。
20

【0033】

本発明の静電荷像現像用トナーは、前述した範囲の特性を有するものを与えることができる方法であれば、その製造方法に特に制限はないが、重合法によって製造することが好ましい。

【0034】

次に、重合法により静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子を製造する方法について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、結着樹脂の原料である重合性単量体に、着色剤、帶電制御樹脂、離型剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定化剤を含有する水系分散媒中で重合開始剤を添加して重合して、必要に応じて粒子同士を会合させた後、濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより製造することができる。
40

【0035】

重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボニル等の（メタ）アクリル系共重合体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これ
50

らモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル系単量体との併用などが好適に用いられる。

【0036】

モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。

10

【0037】

また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素一炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。マクロモノマーの量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部、さらに好ましくは0.05～1重量部である。

20

【0038】

重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-t-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシソフタレート、t-ブチルパーオキシソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。これらの中でもジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が好ましい。

30

【003.9】

重合開始剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部であり、更に好ましくは0.3～15重量部であり、最も好ましくは0.5～10重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

【0040】

分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物等の金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

40

【0041】

上記分散安定化剤の中でも、金属化合物、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

上記難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、その個数粒径分布において、小粒径側から起

50

算した個数累計が 50 % である粒径 ($D_p 50$) が $0.5 \mu m$ 以下で、上記と同様に小粒径側から起算した個数累計が 90 % である粒径 ($D_p 90$) が $1 \mu m$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れるとともにトナーの安定性が低下する場合がある。

【0042】

上記分散安定化剤の量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 2.0 重量部である。分散安定化剤の量が 0.1 重量部未満であると十分な重合安定性を得ることが困難になり、重合凝集物が生成しやすくなる場合があり、一方、2.0 重量部を超えて使用すると、重合後のトナー粒径が細かくなりすぎ、実用的でなくなる場合がある。

【0043】

また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えば t -ドデシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。これらの中でも 2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールが好ましい。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 1.0 重量部であり、更に好ましくは 0.1 ~ 5 重量部である。

【0044】

上述した、好ましいコアシェル型トナー粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、in situ 重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られたトナー粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型トナー粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ 重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0045】

in situ 重合法によるコアシェル構造を有するカプセル型トナー粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル構造を有するカプセル型トナー粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

【0046】

シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が $80^\circ C$ を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

【0047】

シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル構造を有するカプセル型トナー粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0048】

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩； 2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド)、2, 2'-アゾビス-(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

エチル) プロピオンアミド) 等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性单量体 100 重量部に対して、通常、0.1 ~ 50 重量部、好ましくは 1 ~ 30 重量部である。

【0049】

重合の際の温度は、好ましくは 50 °C 以上であり、更に好ましくは 60 ~ 95 °C である。また、反応時間は好ましくは 1 ~ 20 時間であり、更に好ましくは 2 ~ 10 時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過し、洗浄及び脱水の操作を必要に応じて数回繰り返した後、乾燥することが好ましい。

【0050】

重合によって得られるトナー粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液の pH を 6.5 以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中からトナー粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

【0051】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

【0052】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および%は、特に断りのない限り重量部又は重量%を表す。

【0053】

本実施例では、以下の方法で静電荷像現像用トナーの評価を行った。

(1) 粒径、粒径分布

体積平均粒径 (D_v)、粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径 (D_p) との比 (D_v/D_p)、及び粒径が $4 \mu m$ 以下の着色粒子の個数%は、粒径測定機 (ベックマン・コールター社製、機種名「マルチサイザー」) により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アーチャー径 : $100 \mu m$ 、媒体 : イソトン II、濃度 : 10%、測定粒子個数 : 100,000 個の条件で行った。

【0054】

(2) 平均円形度

容器中に、静電荷像現像用トナー 20 mg に、分散媒として 0.1% N - 10 水溶液を $100 \mu l$ 加えてなじませた後、イオン交換水 $10 ml$ を加えて攪拌し、超音波分散機で 60 W、3 分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を $3,000 \sim 10,000$ 個/ μl となるように調整し、 $1 \mu m$ 以上の円相当径のトナー粒子 $1,000 \sim 10,000$ 個についてシスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」を用いて測定した。測定値から平均円形度を求めた。

【0055】

(3) テトラヒドロフラン不溶分量

静電荷像現像用トナー 1.0 g を秤量し、円筒ろ紙 (東洋ろ紙製: No. 86 R、サイズ $28 \times 100 mm$) の入ったソックスレー抽出器に入れ、溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) $100 ml$ を用いて 5 時間環流して抽出液を得た。抽出液から THF を蒸発留去して不揮発成分を得、それを $50^{\circ}C$ で 1 時間真空乾燥した後、精秤し、以下の計算式から算出した。

10

20

30

40

50

$$T H F \text{ 不溶分量 (\%)} = [(T - S) / T] \times 100$$

T : トナーサンプル量 (g)

S : 抽出不揮発成分量 (g)

【0056】

(4) 挥発性成分含有量

以下に示すようなパージ&トラップ／ガスクロマトグラフィー (P & T/GC) 法により、揮発温度が 130°C 以下の成分の含有量 A、及び揮発温度が 130°C より高く 180°C 以下の成分の含有量 B を求めた。

パージ容器に静電荷像現像用トナー 0.1 g を入れ、キャリアガスとしてヘリウムガスを 50 ml / 分で流しながら、パージ容器を室温から 10°C / 分の速度で加熱を開始し、130°C の温度で 30 分間保持して、発生した揮発性成分を -130°C でトラップ管に捕集した。捕集後はパージ容器の温度は室温に戻しておいた。次いで、揮発性成分を捕集したトラップ管を -130°C から 280°C まで 50°C / 分の速度で加熱して、ガスクロマトグラフィーを用いて下記条件で揮発性成分の定量を行い、揮発温度が 130°C 以下の成分の含有量 A を求めた。同様にして、パージ容器を 180°C で 30 分間保持して、捕集した揮発性成分の定量を行い、揮発温度が 130°C よりも高く 180°C 以下の成分の含有量 B を求めた。

10

測定装置はアジレント社ガスクロマトグラフ 6890 (FID 法)、島津 C-R 7A クロマトパック、パージ&トラップサンプラーはアジレント社 TDS、カラムは J & W 社 DB-5 (L = 30 m, I. D = 0.32 mm, F i l m = 0.25 μm) を用い以下の条件で測定した。

20

カラム温度 : 50°C (保持 2 分) ~ 270°C (10°C / 分昇温)

試料送入温度 : 280°C

検出温度 : 280°C

キャリアガス : ヘリウムガス、流量 : 1 ml / 分

【0057】

(5) 静電荷像現像用トナーの酸価

静電荷像現像用トナー 1 g を、THF 100 ml に溶解し、濾紙で吸引濾過して不溶成分を除去した後、得られた濾液を更にポアサイズが 0.45 μm のフィルターを通過させた。この濾液に 0.01 N のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) メチルイソブチルケトン (MIBK) 溶液 20 ml を加えた後、0.01 N の過塩素酸 MIBK 溶液で滴定した。中和に要した過塩素酸溶液の量より、静電荷像現像用トナーの酸価 (mg KOH / g) を求めた。滴定には、電位差自動滴定装置 (京都電子工業社製、商品名「AT-500N」) を用いた。また、TBAH は、30% メタノール溶液 (東京化成社製、非水滴定用) を MIBK で希釈して 0.01 N TBAH の MIBK 溶液として、過塩素酸は、0.1 N の過塩素酸ジオキサン溶液 (キシダ化学製、非水滴定用) を MIBK で 10 倍に希釈して 0.01 N 過塩素酸 MIBK 溶液として用いた。測定は、空気中の水分及び二酸化炭素の影響を受けないように、窒素雰囲気下で行った。

30

【0058】

(6) 静電荷像現像用トナーの塩基価

静電荷像現像用トナー 1 g を、THF 100 ml に溶解し、濾紙で吸引ろ過して不溶成分を除去した後、得られた溶液を更にポアサイズが 0.45 μm のフィルターを通過させた。濾液を、(5) で使用したものと同様にして調製した 0.01 N 過塩素酸 MIBK 溶液で滴定した。中和に要した過塩素酸 MIBK 溶液の量より、トナー中の塩基価 (mg HC l / g) を求めた。滴定装置は、(5) で用いたものと同様のものを使用し、操作も同様を行った。

40

【0059】

(7) 印字濃度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (18 枚機) にコピー用紙をセットし、現像装置に静電荷像現像用トナーを入れ、温度 23°C 及び湿度 50% の (N/N) 環境下で一昼夜

50

夜放置後、5%印字濃度で初期から連続印字を行い、10枚目と10,000枚印字に黒ベタ印字を行い、マクベス式反射型画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。

【0060】

(8) 環境耐久性

(7)で用いたプリンターの現像装置にトナーを入れ、温度10°C、湿度20%の(L/L)環境下、温度23°C、湿度50%の(N/N)環境下、温度35°C、湿度80%の(H/H)環境の各環境下で一昼夜放置した後、5%濃度で初期から連続印字を行い、500枚毎に黒ベタ印字と白ベタ印字を行った。評価は、黒ベタ印字で得られた印刷物を、(7)で用いた反射型画像濃度計で測定して、その印字濃度が1.4以上であり、かつ白ベタ印字を途中で停止させ、現像液の感光体上のトナーのカブリを白色度計(日本電色製)で測定し、その数値が1%以下である画質を維持できる連続印字枚数を調べた。最終評価は10,000枚とした。表中に10,000枚以上と記載してあるものは、10,000枚でも上記画質を維持できることを意味する。

10

【0061】

(9) 定着率

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(18枚機)の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度が150°Cで安定した後、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、下記式から算出することができる。

20

$$\text{定着率} (\%) = (ID\text{後} / ID\text{前}) \times 100$$

なお、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、500gのスチールローラで押圧して付着させ、次いで、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作のことを意味する。また、画像濃度は、マクベス式反射式画像濃度測定機を用いて測定した。

30

【0062】

(10) ホットオフセット温度

上記(9)の定着率の測定と同様にして、定着ロールの温度を5°Cずつ変化させて印字し、定着ロール上にトナーが残留して汚れが発生する温度をホットオフセット温度とした。

30

【0063】

実施例1

ステレン81部、n-ブチルアクリレート19部、カーボンブラック(商品名「#25B」)、三菱化学(株)製5部、負帯電制御樹脂(スルホン酸官能基7%品、藤倉化成(株)製、FCA626N)5部、ジビニルベンゼン0.25部、ポリメタクリル酸エステルマクロマー(東亜合成化学社製、商品名「AA6」)0.25部、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール0.8部、及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート10部を室温下にてビーズミルにより分散させ、コア用重合性単量体組成物を得た。

40

【0064】

上記とは別途に、イオン交換水250部に塩化マグネシウム10.8部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.6部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液中のコロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定機((株)島津製作所製)を用いて測定したところ、粒径は、Dp50(個数粒径分布の50%累積値)が0.35μmであり、Dp90(個数粒径分布の90%累積値)が0.62μmであった。

一方、メチルメタクリレート2部及び水65部を混合し、シェル用重合性単量体の分散液を得た。

50

【0065】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.8部）に、コア用重合性单量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)（和光純薬工業社製、商品名「V601」）3部を添加し、次いで15,000 rpmで回転するエバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN303V」）で30分間高剪断攪拌して、更に小さいコア用重合性单量体組成物の液滴を形成させた。

【0066】

液滴が形成されたコア用单量体組成物が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、昇温して重合反応を開始し、温度が90℃となったときに一定温度となるように制御して、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性单量体の水分散液、及びイオン交換水20部に溶解した水溶性開始剤（和光純薬工業（株）製、商品名「VA-086」）(2,2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-ブロピオニアミド)0.3部を反応器に添加した。重合反応を4時間継続した後、反応を停止し、コアシェル型のトナー粒子の水分散液を得た。
10

【0067】

上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸を添加してpHを5以下に調整して酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて40℃の温度で2昼夜乾燥を行い、体積平均粒径(D_v)が6.4μm、粒径分布(D_v/D_p)が1.21、平均円形度が0.98のトナー粒子を得た。
20

上述のようにして得られたトナー粒子100部に、疎水化度が65%であり、体積平均粒径が12nmのシリカ0.5部と、体積平均粒径が50nmのシリカ2部を添加しヘンシェルミキサーを用いて1,400 rpmの回転数で10分間混合し、本発明の静電荷像現像用トナーを得た。

得られた静電荷像現像用トナーについて、上述した評価を行った。評価結果を表1に示す。
。

【0068】実施例2

ステレン、n-ブチルアクリレート、及び2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールの量を、それぞれ89部、11部及び1.8部とした以外は実施例1と同様に操作を行い、体積平均粒径(D_v)が6.5μm、粒径分布(D_v/D_p)が1.19、平均円形度が0.97のトナー粒子を得た。
30

得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

【0069】比較例1

ステレン及びn-ブチルアクリレートの量を、それぞれ80.5部及び19.5部とし、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールに代えてt-ドデシルメルカプタン0.8部を用い、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)に代えてt-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルO」5部を用いた以外は実施例1と同様に操作を行い、体積平均粒径(D_v)が7.3μm、粒径分布(D_v/D_p)が1.22、平均円形度が0.98のトナー粒子を得た。
40

得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

【0070】

比較例 2

下記成分を 65℃に加温して十分に溶解分散し、重合性单量体組成物とした。

スチレン	90 部	
2-エチルヘキシルアクリレート	9 部	
メチルメタクリレート	1 部	
カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」	5 部	
ジ- <i>t</i> -ブチルサリチル酸金属化合物	0.5 部	
ポリエステル樹脂	5 部	
エステル系ワックス（融点：60℃）	10 部	
ジビニルベンゼン	0.05 部	10

また、水 500 部にリン酸カルシウム 10 部を微分散させ、65℃に昇温し、水系分散媒を得た。

【0071】

上記で調製した水系分散媒を高速回転剪断攪拌機クレアミックス（エム・テクニック社製）で、高攪拌下に、上記で調製した重合性单量体組成物を投入して 10 分間、液滴の形成を行った。次いで、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 4 部を添加し、さらに 5 分間液滴の形成を行った。液滴の形成終了後、これを攪拌翼を備えた反応器に移し、内温 65℃で重合反応を行った。転化率が 90% になった時点で、ベンゾイルパーオキサイド 1 部を 60 秒間かけて添加した。

【0072】

次いで、重合温度を 75℃に昇温し、加熱攪拌を 5 時間継続して重合を完了した。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、希塩酸を添加して分散剤を溶解し、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することにより、体積平均粒径 (D_v) が 6.7 μm、粒径分布 (D_v / D_p) が 1.24、平均円形度が 0.98 のトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子 100 部と、BET 法による比表面積が 100 m²/g である疎水性酸化チタン微粉体 1.0 部とを混合し、負帯電性静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 2 に示す。

【0073】

比較例 3

イオン交換水 709 部に、0.1M-Na₃PO₄ 水溶液 451 部を投入し、60℃に加温した後、1.0M-CaCl₂ 水溶液 67.7 部を徐々に転化して Ca₃(PO₄)₂ を含む水系媒体を得た。

スチレン	85 部	
2-エチルヘキシルアクリレート	15 部	
カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」	5 部	
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル (85:5:10) 分子量 (M _w = 58,000)	2.5 部	
パラフィンワックス (s.p. 70℃)	30 部	
ジ- <i>t</i> -ブチルサリチル酸金属化合物	2.5 部	40

【0074】

上記处方を 60℃に加温し、TK 式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて 12,000 rpm にて均一に分散、溶解した。これに、重合開始剤 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5 部、及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート 0.5 部を溶解し、重合性单量体組成物を調製した。上述した水系媒体中に上記重合性单量体組成物を投入し、60℃、窒素雰囲気下において TK 式ホモミキサーにて 9,000 rpm で 20 分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を形成させた。次いで、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で 4 時間反応させた。この時点での重合転化率は 95% であった。次いで、水蒸気の還流を停止し、液温を 80℃とし、更に 10 時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて Ca₃(PO₄)₂ を溶解し、ろ過、水洗、乾燥

してトナー粒子を得た。得られたトナー粒子を45℃、50mmHgの減圧下で12時間脱気処理を行い、体積平均粒径(D_v)が7.2μm、粒径分布(D_v/D_p)が1.20、平均円形度が0.97のトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子100部と、BET法による比表面積が100m²/gである疎水化シリカ0.7部とを混合し、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

【0075】

【表1】

	実施例1	実施例2
トナー特性		
体積平均粒径 D _v (μm)	6.4	6.5
粒径分布(D _v /D _p)	1.21	1.19
平均円形度	0.98	0.97
THF不溶成分含有量(%)	27.6	18.9
揮発性成分含有量A(ppm)	30	20
揮発性成分含有量B(ppm)	40	30
A+B	70	50
A/B	0.8	0.7
トナーの酸価 (mgKOH/g)	2.7	2.3
トナーの塩基価 (mgHCl/g)	0.1	0.4
画質特性		
印字濃度 初期	1.67	1.62
10,000枚後	1.61	1.57
環境耐久性 L/L	10,000以上	10,000以上
N/N	10,000以上	9,000
H/H	10,000以上	7,500
定着率(%)	93	96
ホットオフセット温度(℃)	200	200

10

20

30

【0076】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
トナー特性			
体積平均粒径 Dv(μm)	7.3	6.7	7.2
粒径分布(Dv/Dp)	1.22	1.35	1.24
平均円形度	0.98	0.98	0.97
THF 不溶成分含有量 (%)	12.1	22	63
揮発性成分含有量 A(ppm)	80	120	40
揮発性成分含有量 B(ppm)	260	180	30
A + B	340	300	70
A / B	0.3	0.7	1.3
トナーの酸価 (mgKOH/g)	3.1	7.6	5.5
トナーの塩基価 (mgHCl/g)	0.1	0.9	0.6
画質特性			
印字濃度 初期	1.61	1.59	1.55
10,000 枚後	1.44	1.09	1.21
環境耐久性 L/L	7,000	8,000	7,000
N/N	6,500	7,000	6,500
H/H	6,000	6,500	6,000
定着率 (%)	92	70	80
ホットオフセット温度 (°C)	200	200	160

【0077】

10

20

30

表1にトナーの評価結果から、以下のことがわかる。

体積平均粒径が本発明で規定する範囲外であり、揮発性成分含有量 B、A + B が本発明で規定する範囲外である、比較例1の静電荷像現像用トナーは、10,000枚印字後の印字濃度が低く、環境耐久性が良好でないものであった。

揮発性成分含有量 A、B 及び A + B が本発明で規定する範囲外である、比較例2の静電荷像現像用トナーは、10,000枚印字後の印字濃度が低く、環境安定性が悪いものであった。

体積平均粒径が本発明で規定する範囲外であり、THF 不溶分量が本発明で規定する範囲外であり、揮発性成分含有量の比、A / B が本発明で規定する範囲外である、比較例3の静電荷像現像用トナーは、10,000枚印字後の印字濃度が低く、環境安定性が悪く、定着率が低く、ホットオフセット温度が低いものであった。

40

これに対し、本発明の実施例1及び2の静電荷像現像用トナーは、環境耐久性に優れ、オフセット温度が高く、定着率が高く、印字濃度が高いものである。

【0078】

【発明の効果】

本発明により、低温での定着率が高く、ホットオフセットが発生し難く、長期間に亘って連續印字を行っても、印字濃度が高く環境による影響の少ない静電荷像現像用トナーが提供される。